

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-311278

(43)Date of publication of application : 26.11.1996

---

(51)Int.Cl. C08L 25/00  
C08K 5/49  
C08L 51/04  
C08L 83/04

---

(21)Application number : 07-120016

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1995

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

---

(54) DRIPPING, SELF-EXTINGUISHING, FLAME-RETARDANT STYRENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a styrene resin composition which melts and drips satisfactorily upon firing and is excellent in flame retardancy, heat resistance, impact resistance, and flowability.

CONSTITUTION: This composition comprises a rubber-modified styrene resin (A), at least one organophosphorus compound (B), and a silicone (C). It is characterized in that the component (B) comprises 50-100wt.% monomeric organophosphorus compound and an organophosphorus compound condensate.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 30.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3771948

[Date of registration] 17.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311278

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	L E E		C 0 8 L 25/00	L E E
C 0 8 K 5/49	K G B		C 0 8 K 5/49	K G B
C 0 8 L 51/04	L K Y		C 0 8 L 51/04	L K Y
83/04	L R Y		83/04	L R Y

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平7-120016

(22)出願日 平成7年(1995)5月18日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54)【発明の名称】 滴下自消性スチレン系難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 着火溶融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物の提供。

【構成】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) 有機リン化合物、及び(C) シリコーンを含有するスチレン系樹脂組成物において、上記(B) が有機リン化合物単量体と有機リン化合物縮合体からなり、上記単量体が(B) 有機リン化合物中に、50～100重量%含有することを特徴とする、滴下自消性スチレン系難燃性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) 有機リン化合物、及び(C) シリコーンを含有するスチレン系樹脂組成物において、上記(B) が有機リン化合物単量体と有機リン化合物縮合体からなり、上記単量体が(B) 有機リン化合物中に、50～100重量%含有することを特徴とする、滴下自消性スチレン系難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は滴下自消性難燃スチレン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは滴下自消性(着火溶融滴下性)、難燃性、耐熱性、耐衝撃性及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。スチレン系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤をスチレン系樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL(アンダーライタズ・ラボラトリー)難燃試験の規制が年とともに厳しくなっており、より高度の難燃化が要求されている。より高度の難燃化技術としては難燃剤を増量する方法が知られているが、元来高価な難燃剤を大量に使用することは経済的でないだけでなく有毒ガスの発生や機械的性質の低下を助長するために好ましくない。このため、できる限り少量の難燃剤を用いて樹脂を難燃化する手法の開発が望まれていた。

【0003】従来、スチレン系樹脂の難燃性を向上させる方法として、例えばスチレン系樹脂、メラミン等の窒素化合物、ポリオール及び有機リン酸エステルからなる樹脂組成物(特開平4-117442号公報)、特定の平均ゴム粒子径のゴム変性スチレン樹脂とハロゲン系難燃剤からなる着火後溶融滴下型自己消炎性スチレン系樹脂組成物(特公平6-43542号公報)が知られている。しかしながら、上記公報の樹脂組成物は難燃性が充分でなく、工業的使用が狭められる。また、上記特開平4-117442号公報には、有機リン酸エステルが難燃剤として有効であることが開示されているが、有機リン酸エステルの単量体を必須成分とし、必要に応じて特定量の縮合体を添加することによる難燃性向上効果は言及されていない。そして、前記特公平6-43542号公報にはシリコーンを添加すると着火溶融滴下性が低下すると明言され、本発明のシリコーン添加による難燃性向上効果が開示されていないし、暗示さえされてい

い。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち着火溶融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物の提供を目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはスチレン系樹脂の難燃性の改良技術を鋭意検討した結果、(A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) 特定の有機リン化合物及び(C) シリコーンを組み合わせることにより、驚くべきことに耐熱性と耐衝撃性と流動性を保持しつつ、着火溶融滴下性と難燃性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は(A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) 有機リン化合物、及び(C) シリコーンを含有するスチレン系樹脂組成物において、上記(B) が有機リン化合物単量体と有機リン化合物縮合体からなり、上記単量体が(B) 有機リン化合物中に、50～100重量%含有することを特徴とする滴下自消性スチレン系難燃性樹脂組成物を提供するものである。以下、本発明を詳しく説明する。

【0006】本発明の樹脂組成物は、(A) ゴム変性スチレン系樹脂と(B) 特定の有機リン化合物、及び(C) シリコーンを含有する。上記(A) 成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担うための成分であり、(B)、(C) 成分は、(A) 成分に対し着火溶融滴下性と難燃性を付与するための成分である。ここで(B) 成分は有機リン化合物単量体を必須成分とし、必要に応じて有機リン化合物縮合体を含有する。上記単量体が(B) 有機リン化合物中に、50～100重量%含有することが必須である。上記単量体が50重量%未満では、ゴム変性スチレン系樹脂の可塑化が充分でないために、着火溶融滴下性が低下するだけでなく、気相でのPO・ラジカルによる難燃補助効果が減少し、難燃性が低下する。

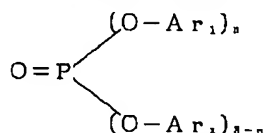
【0007】そして、(C) 成分はゴム変性スチレン系樹脂の配向緩和させるための成分であり、その結果、樹脂組成物成形体の着火溶融滴下性を促進することを見出し、本発明を完成するに至った。本発明において前記(A) 成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム変性体単独、またはゴム変性体を主体にゴム非変性スチレン系樹脂を含有した樹脂をも含む。上記ゴム変性スチレン系樹脂はビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合又は乳化重合することにより得られる。

【0008】このような樹脂の例としては、耐衝撃性がリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエ

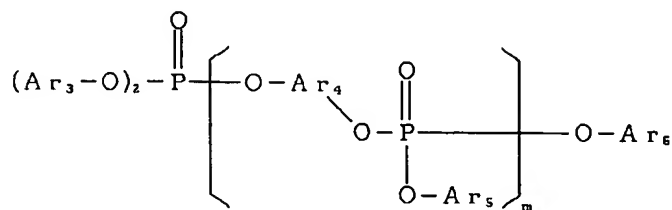
ン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで前記ゴム状重合体はガラス転移温度( $T_g$ )が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることが必要であり、 $-30^{\circ}\text{C}$ を越えると耐衝撃性が低下する。このようなゴム状重合体の例としてはポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレングム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0009】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。ここでスチレンを主体に $\alpha$ -メチルスチレンを用いると、着火溶解性向上性が向上する。また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そしてブレンド時の溶解粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0010】本発明の樹脂組成物が含有するゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~\*



(1)



(2)

【0013】但し、式(1)、(2)中、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ はフェニル基、キシ

\*80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更にはスチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.2~3.0 $\mu\text{m}$ が好適である。上記範囲内では特に耐衝撃性が向上する。本発明の樹脂組成物が含有するゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/c$ (0.5g/dl、トルエン溶液、 $30^{\circ}\text{C}$ 測定)は、0.40~0.60dl/gの範囲にあることが好ましく、更には0.50~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0011】本発明において(B)成分として使用する有機リン化合物は、有機リン化合物単量体を必須成分とし、必要に応じて有機リン化合物縮合体を含有する。上記有機リン化合物は、例えばホスフィン、ホスフィンオキシド、ピホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的にはトリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。ここで特に有機リン化合物として、下記式(1)で表わされる芳香族系リン酸エステル単量体を必須成分とし、必要に応じて、下記式(2)で表わされる芳香族系リン酸エステル縮合体を配合することが好ましい。

【0012】

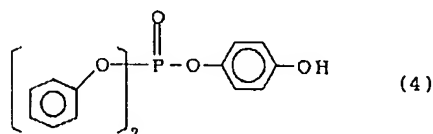
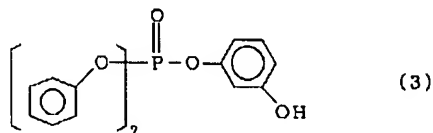
【化1】

レニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、4, 4'-ジオキシジアリールアルカン基から選ばれる芳香族基である。また、nは0～3の整数を表わし、mは1以上の整数を表わす。]

流動性、耐熱性、衝撃強度の観点から、上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体が好ましく、例えば、前記式(1)に示したトリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェート等に1個又は2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体である。そしてヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に下記式(3)のジフェニルレゾルシニルフォスフェートまたは下記式(4)のジフェニルハイドロキノニルフォスフェートが好ましく、その製造方法は例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0014】

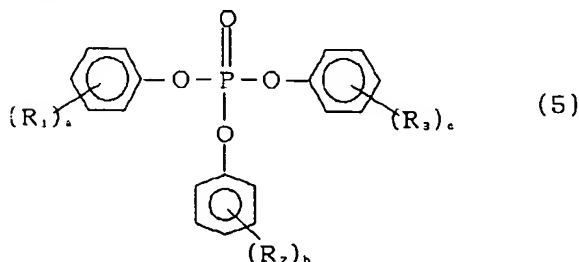
【化2】



【0015】耐揮発性の観点から前記芳香族系リン酸エステル単量体の好ましい、別の例は下記一般式(5)で示される単量体である。

【0016】

【化3】



【0017】(式中、a, b, cは1から3、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は水素または炭素数が1から15の炭化水素であり、化合物全体として、置換基R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>の炭素数の合計が平均10から20である。ここで異なった置換基を有する複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、B成分の置換基R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>の炭素数の合計は、数平均で表わし、B成分中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積である。)

上記式(5)で示される芳香族リン酸エステル単量体の

中でも、ノニルフェニル基、t-ブチル基を含有するものが好ましく、例えばジノニルフェニル、フェニルフォスフェート、ノニルフェニル、t-ブチルフェニル、フェニルフォスフェート等が好ましい。

【0018】本発明において(C)成分として使用するシリコーンは、ポリオルガノシロキサンであり、その粘度は10～100000センチポイズ(25℃)が好ましく、さらに好ましくは50～1000センチポイズ(25℃)である。本発明の樹脂組成物に必要な応じて、(A)成分以外の熱可塑性樹脂を配合することができる。例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。

【0019】本発明の樹脂組成物は必要に応じて、B成分以外の難燃剤として、①ハロゲン系難燃剤、②赤リン、③無機系リン酸塩、④無機系難燃剤等を配合することができる。上記①ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキシサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシド、ポリジブロムフェニレンオキシサイド、デカブロムジフェニルオキシサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。

【0020】本発明で前記難燃剤として用いる②赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。前記難燃剤として用いる③無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0021】また、必要に応じて含有することができる前記無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムー

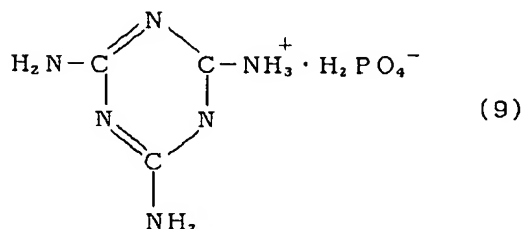
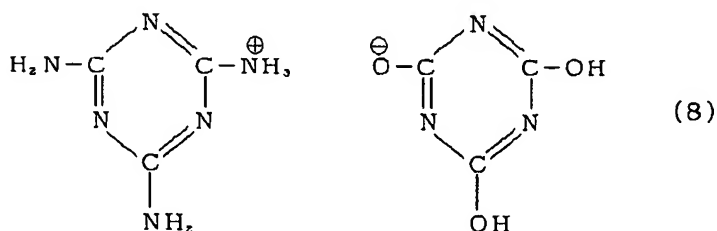
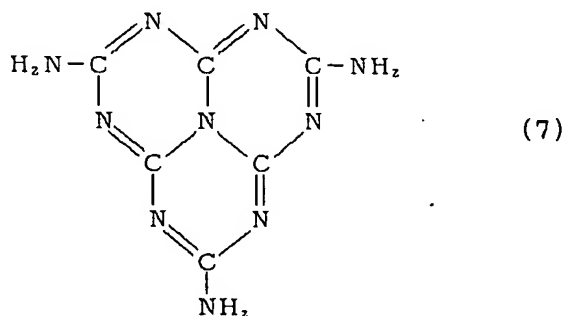
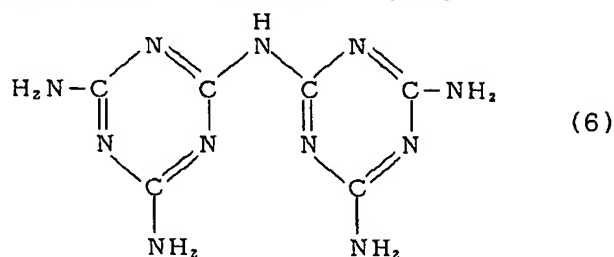
カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0022】本発明の樹脂組成物は更に高度な難燃性が要求される場合には、必要に応じて、①トリアジン骨格含有化合物、②ノボラック樹脂、③含金属化合物、④シリコーン樹脂、⑤シリコーンオイル、⑥シリカ、⑦アラミド繊維、⑧フッ素系樹脂、⑨ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃助剤を含有することができる。上記①トリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃\*

\* 剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、下記式(6)で示されるメラム、下記式(7)で示されるメレム、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、下記式(8)で示されるメラミンシアヌレート、下記式(9)で示されるリン酸メラミン、下記式(10)で示されるサクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、下記式(11)で示されるメラミン樹脂、下記式(12)で示されるBTレジン等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0023】

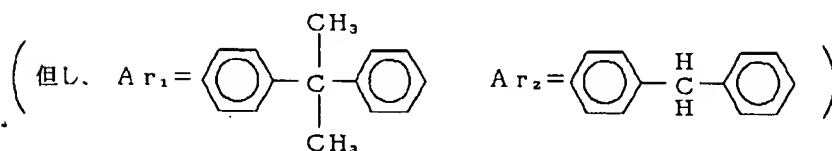
【化4】



【0024】

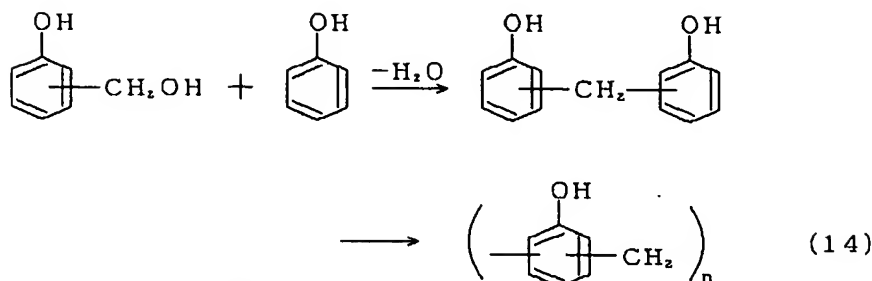
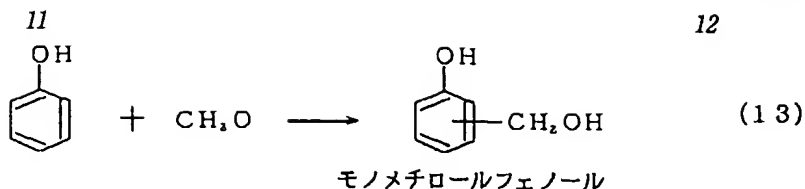
【化5】

*10*



合と重付加」(共立出版 昭55-8-15) p. 43  
7~455に記載されている。ノボラック樹脂製造の一  
例を下記式(13)、(14)に示す。

【化6】



【0027】前記②ノボラック樹脂を構成するフェノール類は、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,5-ジメチル、3,5-ジメチル、2,3,5-トリメチル、3,4,5-トリメチル、*p*-*t*-ブチル、*p*-*n*-オクチル、*p*-ステアリル、*p*-フェニル、*p*-(2-フェニルエチル)、*o*-イソプロピル、*p*-イソプロピル、*m*-イソプロピル、*p*-メトキシ及び*p*-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、メチル *p*-ヒドロキシベンゾエート、*p*-シアノ及び*o*-シアノフェノール、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシル *p*-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

【0028】前記③含金属化合物は金属酸化物及び／または金属粉である。上記金属酸化物は酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体又はそれらの複合体（合金）であり、上記金属粉はアルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体またはそれらの複合体である。

【0029】前記④シリコン樹脂は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせることができる三次元網状構造を有するシリコン樹脂である。ここでRはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいはフェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示

す。ここで特にビニル基を含有したシリコン樹脂が好ましい。このようなシリコン樹脂は上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。前記⑤シリコンオイルは、下記式(15)に示される化学結合単位からなるポリジオルガノシロキサンである。

【0030】

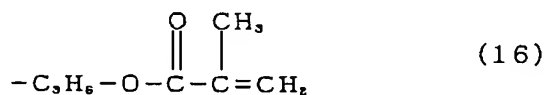
【化7】



【0031】上記中のRはC1～8のアルキル基、C6～13のアリール基、下記式(16)、(17)で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで特に分子中ビニル基を含有する。

【0032】

【化8】



【0033】前記シリコンオイルの粘度は600～100000センチポイズ(25℃)が好ましく、さらに好ましくは9000～150000センチポイズ(25℃)である。前記⑥シリカは無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0034】上記シランカップリング剤は*p*-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シ



ラン、 $\beta$ -（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えばスチレン系樹脂に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は湿式法と乾式法に大別される。湿式法はシリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法はヘンシェルミキサーのような高速攪拌可能な機器の中にシリカを仕込み、攪拌しながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0035】前記⑦アラミド繊維は平均直径が1～500  $\mu$ mで平均繊維長が0.1～10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。前記⑧フッ素系樹脂は樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例としてポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0036】前記⑨ポリアクリロニトリル繊維は平均直径が1～500  $\mu$ mで平均繊維長が0.1～10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400℃の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。本発明の樹脂組成物は成形加工流動性が要求される場合には、必要に応じて、①芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、②脂肪族炭化水素、③高級脂肪

酸、高級脂肪酸エステル、⑤高級脂肪酸アミド、⑥高級脂肪族アルコール、または⑦金属石鹸から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤を含有することができる。

【0037】上記①共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、(A)の説明において示した芳香族ビニル単位であり、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。ここで共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3～40重量%が好まし

く、更には5～20重量%が好適である。又、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度（樹脂10重量%のメチルエチルケトン溶液、測定温度25℃）が、2～10cP（センチポアズ）であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では衝撃強度が低下し、一方10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。前記②脂肪族炭化水素系加工助剤は流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。

【0038】前記③高級脂肪酸はカプロン酸、ヘキサデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フェニルステアリン酸、フェロン酸等の飽和脂肪酸及びリシノール酸、リシンベライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。前記④高級脂肪酸エステルはフェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル及びフタル酸ジフェニルステアリンのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらにソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ベヘニン酸モノグリセリド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0039】前記⑤高級脂肪酸アミドはフェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN，N'-2置換モノアミド等であり、さらにメチレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド及びm-キシリレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドであ

る。

【0040】前記⑥高級脂肪族アルコールはステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらにポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリルエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0041】前記⑦金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸のバリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。本発明の樹脂組成物は更に高度な衝撃強度が要求される場合には、必要に応じて、熱可塑性エラストマーを含有することができ、例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1,2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単量体部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体である。

【0042】芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体からなるブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、(A)の説明において示した芳香族ビニル単量体であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1,3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

【0043】そしてブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単量体からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)。(但しnは1~3の整数)、S(BSB)。(但し、nは1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB)<sub>n</sub>X(但し、nは3~6の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化

合物等のカップリング剤残基)で表示されるB部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。本発明の樹脂組成物は耐光性が要求される場合には必要に応じて、①紫外線吸収剤、②ヒンダードアミン系光安定剤、③酸化防止剤、④ハロゲン補足剤、⑤遮光剤、⑥金属不活性剤、または⑦消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤を含有することができる。

【0044】上記①紫外線吸収剤は光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケト型分子となったり(ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系)、またはcis-trans異性化することにより(シアノアクリレート系)、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分である。その具体例は、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5,5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-tert-オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-エチル-2'-メトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類、及びエチル-α-シアノ-β,β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類である。

【0045】前記②ヒンダードアミン系光安定剤は、光エネルギーにより生成したヒドロパーオキシサイドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-OR、N-OHを生じ、安定化させるための成分である。その具体例は、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-

テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス  
(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジ  
ル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラ  
メチル-4-ビペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテ  
ラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6  
-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-  
ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2,  
6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)・ジ(トリデ  
シル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレ  
ート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビ  
ペリジル)-2-ブチル-2-(3', 5'-ジ-*t*-  
ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-  
(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメ  
チル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合  
物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4  
-ビペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合  
物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4  
-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6  
-*t*-オクチルアミノ-*s*-トリアジン重縮合物、1,  
6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒペリ  
ジルアミノ)ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホ  
リノ-*s*-トリアジン重縮合物等である。

【0046】前記③酸化防止剤は熱成形時または光暴露  
により、生成したヒドロパーオキシラジカル等の過酸  
化物ラジカルを安定化したり、生成したヒドロパーオ  
キシド等の過酸化物を分解するための成分である。そ  
の具体例はヒンダードフェノール系酸化防止剤及び/ま  
たは過酸化物分解剤である。前者はラジカル連鎖禁止剤  
として後者は系中に生成した過酸化物をさらに安定なアル  
コール類に分解して自動酸化を防止する。前記③酸化  
防止剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤は、  
2, 6-ジターシャルブチル-4-メチルフェノール、  
スタイレネイテッドフェノール、*n*-オクタデシル3-  
(3, 5-ジターシャルブチル-4-ヒドロキシフェニ  
ル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メ  
チル-6-ターシャルブチルフェノール)、2-ターシ  
ャルブチル-6-(3-ターシャルブチル-2-ヒドロ  
キシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアク  
リレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジター  
シャルベンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジター  
シャルベンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチ  
リデンビス(3-メチル-6-ターシャルブチルフェノ  
ール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-ターシ  
ャルブチルフェノール)、アルキレイテッドビスフェノ  
ール、テトラキス[メチレン3-(3, 5-ジターシ  
ャルブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]  
メタン、3, 9-ビス[2-[3-(3-ターシャルブ  
チル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピ  
オニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4,  
8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等

である。

【0047】また前記③酸化防止剤としての過酸化物分  
解剤はトリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニ  
ルホスファイト、トリス(2, 4-ジターシャルブチル  
フェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化物分解剤  
またはジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジ  
ミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステア  
リル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリ  
チルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、  
ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート、2-メル  
カプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化物  
分解剤である。前記④ハロゲン補足剤は熱成形時または  
光暴露時に生成する遊離ハロゲンを捕捉するための成分  
である。その具体例はハイドロタルサイト、ゼオライ  
ト、酸化マグネシウム、ステアリン酸カリシウム、ステ  
アリン酸亜鉛等の塩基性金属塩、有機錫化合物または有  
機エポキシ化合物である。

【0048】上記④ハロゲン捕捉剤としてのハイドロタ  
ルサイトはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニ  
ウム、ビスマス等の含水塩基性炭酸塩またはその結晶水  
を含まないもので、天然物及び合成物が含まれる。天然  
物としては、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ の構  
造のものが挙げられる。また合成品としては $Mg_{0.7}Al_{10.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12.4}CO_3$ 、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{14}B_{12}(OH)_{29.6} \cdot 4.2H_2O$ 等が挙げられる。前記ゼ  
オライトは $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$ で  
示されるA型ゼオライト、または周期律表第II族及び第  
IV族の金属から選ばれた少なくとも一種の金属を含む金  
属置換ゼオライトである。そしてその置換金属として  
は、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Zr、Sn等であ  
り、特にCa、Zn、Baが好ましい。

【0049】前記④ハロゲン捕捉剤としての有機エポキ  
シ化合物はエポキシ化大豆油、トリス(エポキシプロピ  
ル)イソシアヌレート、ヒドロキノンジグリシジルエ  
ーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、4, 4'-  
スルホビスフェノール・ポリグリシジルエーテル、N  
-グリシジルフタルイミド、または水添ビスフェノール  
Aグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシ  
ルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシ  
レート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシルスピロ  
[5, 5]-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-*m*-  
ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメ  
チル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサ  
イド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4  
-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペ  
ート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-  
3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキ

シレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンベボキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂環式エポキシ化合物等である。

【0050】前記⑤遮光剤は光が高分子バルクに達するのを防止するための成分である。その具体例はルチル型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )等である。前記⑥金属不活性剤はキレート化合物により樹脂中の重金属イオンを不活性化するための成分である。その具体例はアシッドアミン誘導体、ベンゾトリアゾール及びその誘導体等である。前記⑦消光剤は高分子中の光励起したハイドロパーオキシドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であり、有機ニッケル等が知られている。

【0051】本発明の樹脂組成物は上述した以外の成分として滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。本発明の樹脂組成物は(A)ゴム変性スチレン系樹脂が70~98.9重量%、(B)有機リン化合物が2.9~1重量%及び(C)シリコンが0.1~10重量%を含有することが好ましく、さらに好ましくは(A)ゴム変性スチレン系樹脂が87~96重量%、(B)有機リン化合物が1.0~3重量%及び(C)シリコンが1~3重量%を含有する。ここで上記範囲内では着火溶解滴下性、難燃性、成形加工流動性、衝撃強度及び耐熱性のバランス特性が優れている。このようにして得られた組成物を例えば射出成形機または押出成形機を用いて得られた成形品は難燃性、衝撃強度及び耐熱性が優れている。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は以下の方法もしくは測定機を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径

ゴム変性芳香族ビニル樹脂の重量平均粒子径は樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

ポリブタジエン

10.5重量%

スチレン

74.2重量%

エチルベンゼン

15.0重量%

$\alpha$ -メチルスチレン2量体(連鎖移動剤)

0.27重量%

1.1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5,5-

(ここで $N_i$ は粒子が $D_i$ であるブタジエン系重合体粒子の個数である)

(2) 還元粘度 $\eta_{sp}/c$

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0053】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 $t_1$ を測定した。一方、別と同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 $t_0$ を測定し、以下の数式により算出した。

$$\eta_{sp}/c = (t_1/t_0 - 1) / C \quad (C: \text{ポリマー濃度 g/dl})$$

(3) アイゾット衝撃強さ

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(4) ピカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0054】(5) メルトフローレート(MFR)

流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0055】(6) 難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ試験片)

(7) 樹脂組成物成形体の加熱収縮率

圧縮成形法、射出成形法により得られた樹脂組成物の1/8インチ厚みの成形体を170℃の熱風乾燥機にて15分放置し、成形体の寸法変化から下記式に従って、加熱収縮率S(%)を算出した。

$$S = (L_0 - L) \times 100 / L_0$$

(ここで、 $L_0$ は加熱前の寸法を $L$ は加熱後の寸法を示す)

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0056】(イ) ゴム変性スチレン系樹脂

A) ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン{(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 1220SL)}を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

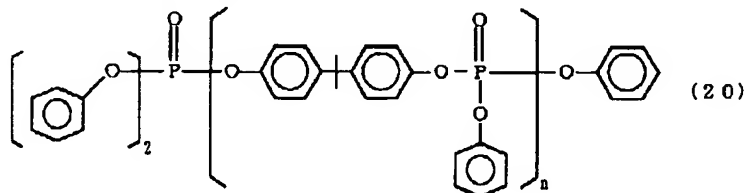
## トリメチルシクロヘキサン (重合開始剤)

次いで上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た(HIPSと称する)。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5μm、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.53dl/gであった。

## 【0057】(ロ)有機リン化合物

## ①ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-1)の製造

フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー東ソー(株)製、HLC-8020移動相テトラヒドロフラン)により分析したところ、下記式(18)のジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)と、トリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、下記式(19)の芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3\*



【0061】(但し、 $n=1$ :TPP-A=ダイマー  
 $n \geq 2$ :TPP-A=オリゴマーと称する)

## ③ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル(トリフェニルホスフェート(TPP))

市販の芳香族リン酸エステル(大八化学工業(株)製、商品名TPP(TPPと称する))を用いた。また、リン含有量は9.5重量%であった。

## 【0062】④ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル(ジノニルフェニルフェニルフォスフェート(FR-3)の製造)

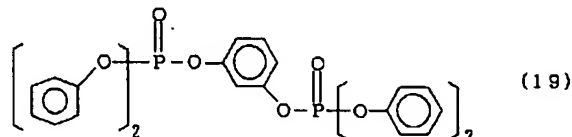
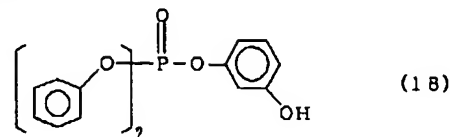
ノニルフェノール287.3重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部

## 0.03重量%

\*27.5であった。また、リン含有量は9.4重量%であった。

【0058】

【化9】



## 【0059】②ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-2)の製造

FR-1の製造において、レゾルシンの代りに等モルのビスフェノールAを用いること以外、同一の実験を行った。このようにして得られたリン酸エステル混合物をFR-6と称する。この混合物をGPCにより分析したところ、ジフェニルビスフェニルAホスフェート(TPP-A-OHと称する)、トリフェニルホスフェート(TPP)、下記式(20)で示される芳香族縮合リン酸エステル[TPP-A-ダイマーと称する]、芳香族縮合リン酸エステル[TPP-A-オリゴマーと称する]及びビスフェノールAからなり、重量比がそれぞれ37.7/11.5/32.2/12.2/6.4であった。また、リン含有量は7.2重量%であった。

【0060】

【化10】

(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にフェノール61.4重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-3と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー東ソー(株)製、HLC-8020)移動相テトラヒドロフランにより分析したところ、ジノニルフェニルフェニルフォスフェート(以下DNPと称する)と、トリノニルフェニルフォスフェート(以下TNPPと称する)と、ノニルフェニルジフェニルフォスフェート(以下NDPと称

する)と、ノニルフェノールからなり、重量比がそれぞれ77.8/11.3/8.4/2.5であった。また、置換基の炭素数の合計の平均は17.9である( $18 \times 0.778 + 27 \times 0.113 + 9 \times 0.084 = 17.9$ )

そして、リン含有量は5.5重量%であった。

【0063】⑤ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル(FR-5)

市販のビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル【大八化学工業(株)製、商品名CR741(FR-5と称する)】を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、前記式(20)で表わされるTPP-A-ダイマーとTPP-A-オリゴマーとトリフェニルホスフェート(TPP)からなり、重量比でそれぞれ84.7/13.0/2.3であった。そしてリン含有量は9.4重量%であった。

(ハ) シリコーン

市販のシリコーンオイル(ポリジメチルシロキサン粘度100cp)を用いた(SIと称する)。

【0064】実施例1~2、比較例1~7

表1記載の樹脂組成物を製造した。即ちサイドフィード可能な8ゾーンからなる二軸押出機(Werner Pfleiderer社製ZSK-40mmφL/D=4

6)を用い、前段(ゾーン1~3)でHIPS/SIを、220℃で熔融混練し、後段で有機リン化合物をフィード、220℃で熔融混練し、樹脂組成物を製造した(スクリー回転数295rpm、吐出量82kg/hr)。次いで得られた組成物を射出成形機(樹脂温度200℃)により試験片を作製し、難燃性、MFR、アイゾット衝撃強さ及びピカット軟化温度の評価を行った。表1及び図1にその結果を示す。表1及び図1によるとシリコーンにより着火溶融滴下性が増大して、難燃性が向上し、さらに難燃剤として芳香族系リン酸エステル単量体を50重量%以上用いることにより安定した難燃性を維持していることが分かる。

【0065】(参考例1~9)表2記載の樹脂組成物を実施例1と同様に熔融混練し、樹脂組成物を得た。次いで得られた組成物を射出成形機、または圧縮成形機により、種々の配向を有する試験片を作し、シリコーンの添加量と加熱収縮率と難燃性との関係を求めた。その結果を表2及び図2に示す。表2及び図2によると、加熱収縮率が大きいほど、シリコーンの難燃性に及ぼす添加効果が大きいことが分かる。この事実からシリコーンは配向緩和を促進していることが示唆される。

【0066】

【表1】

【0067】  
【表2】

25

(14)

26

特開平8-311278

項 目		比較例 1	実施例 1	実施例 2	比較例 2	比較例 3	実施例 3	実施例 4	比較例 4
樹脂組成物	(A) HIPS	100							
	(B)芳香族系リン酸エステル (B)中の単量体含有量(%)	5 (TTP) 100		5 (FR1) 72.5	5 (FR2) 49.2	8 (FR2) 49.2	5 (FR3) 97.5	8 (FR3) 97.5	8 (FR5) 2.3
	(C) シリコーン(SI)	0	2	2	2	2	2	2	2
	難燃性	有	有	有	有	有	有	有	有
成形体評価	全数平均 30個以上の積層 (秒)	19.7 有	16.3 無	16.4 無	25.1 有	21.0 有	22.5 無	16.2 無	23.7 有
	火種の滴下 UL94判定	有 HB*	有 V-2	有 V-2	有 HB*	有 HB*	有 V-2	有 V-2	有 HB*
	MFR g/10分	13.2	13.3	12.7	11.8	15.3	11.3	16.6	14.9
	74/74積層量(kgcm/cm)	11.5	11.4	8.2	8.0	7.8	8.8	8.1	7.9
バックト軟化温度(℃)		93	93	94	96	92	96	91	94

\*HB:UL-94において、V-0、V-1、V-2のいずれの規格にも属さないランクを示す。

項 目	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6	参考例 7	参考例 8	参考例 9
樹脂組成物	100								
(A) HIPS	5								
(B) TPP	5								
(C) シリコン(SI)	1.0								
加熱収縮率 (%)	0								
平均消炎時間(秒)	2.0								
評価	1.3	10.5	26.7	1.3	10.1	26.6	1.2	9.8	26.6
	13.1	18.6	20.4	12.5	17.4	17.9	12.1	16.0	16.8

【0068】

【発明の効果】本発明は着火熔融滴下性、難燃性、耐熱性、耐衝撃性及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物を提供するものである。この組成物は家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

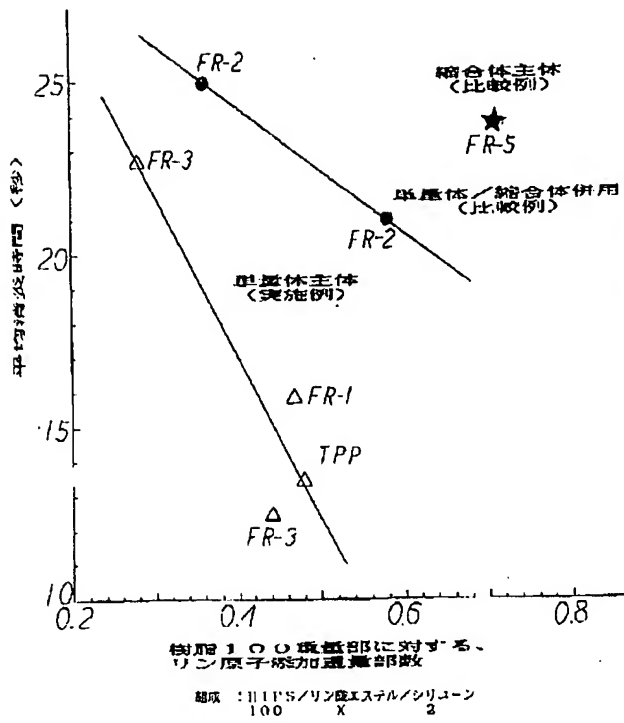
【図面の簡単な説明】

【図1】表1記載の実施例、比較例の芳香族系リン酸エステル単量体及び／または縮合体の種類と難燃性との関係を示した図である。縦軸は平均消炎時間(秒)であり、横軸は樹脂100重量部に対して添加した、上記リン酸エステル中のリン原子重量部である。図中、△は芳香族系リン酸エステル単量体が、有機リン化合物中に50重量%以上含有する実施例を示し、●は上記単量体／縮合体を併用した比較例を示し、そして、★は上記縮合体が主成分の比較例を示す。

【図2】シリコンの添加効果を樹脂組成物成形体の加熱収縮率と難燃性との関係から示した図である。縦軸は平均消炎時間(秒)であり、横軸は異なった成形条件により得られた樹脂組成物成形体の加熱収縮率(%)を示す。図中の数字は樹脂100重量部に対するシリコン添加重量部を示す。



【図1】



【図2】

